(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平8-107772

(43)公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int. Cl. 6 A23L 1/304	識別記号	F I
A23C 9/152 A23L 2/52		
,		A23L 2/00 F
<i>k'</i>		審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全5頁)
(21)出願番号	特願平6-247856	(71)出願人 000006138 明治乳業株式会社
(22) 出願日	平成6年(1994)10月13日	東京都中央区京橋2丁目3番6号
		(72)発明者 小松 恵徳 東京都東村山市栄町1-21-3 明治乳業 株式会社中央研究所内
		(72) 発明者 荒井 暉雄
		東京都東村山市栄町1-21-3 明治乳業 株式会社中央研究所内
	•	(72)発明者 中坪 正
		東京都東村山市栄町 1 -21-3 明治乳業 株式会社中央研究所内
	·	(74)代理人 弁理士 平木 祐輔 (外 2名)

(54) 【発明の名称】カルシウム分散体の製造方法およびそれを含む食品

## (57)【要約】

【構成】 水難溶性又は水不溶性カルシウム塩とオキシ酸とを分散媒中で混合および攪拌して、カルシウム粒子の平均粒径を $1\mu$ m以下に調整する工程、および、HLBが10以上の親水性乳化剤を添加する工程を含む、カルシウム分散体の製造方法;および、前記の製造方法によって製造されたカルシウム分散体を含む食品。

【効果】 本発明により、ミル等の大かがりな設備を用いることなく、良好な分散安定性を有するカルシウム分散体が得られる。本発明により得られたカルシウム分散体を含む食品は、長期間保存しても沈殿が生じにくく、食品のカルシウム含有率が高いこと、カルシウムのロスが少なく経済的であることなどの利点を有する。 さらに、本発明のカルシウム分散体を用いれば、均質機やホモミキサー等の特殊な分散機を用いなくともカルシウムを食品に分散させることが可能であるから、カルシウム強化食品の製造工程を簡略化することが可能であり、設備投資も最小限におさえることができる。

#### 2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水難溶性又は水不溶性カルシウム塩とオキシ酸とを分散媒中で混合および攪拌して、カルシウム粒子の平均粒径を1μm以下に調整する工程、および、HLBが10以上の親水性乳化剤を添加する工程を含む、カルシウム分散体の製造方法。

【請求項2】 水難溶性又は水不溶性カルシウム塩が炭酸カルシウムである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 オキシ酸がクエン酸である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 水難溶性又は水不溶性カルシウム塩とオキシ酸の規定(ノルマル)比が $1:1\sim1:1.2$ の範囲である請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 分散媒中の水難溶性又は水不溶性カルシウム塩の濃度が5~13重量%である請求項1~4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 分散媒中のオキシ酸の濃度が10~20 重量%である請求項1~5のいずれかに記載の製造方 法。

【請求項7】 分散媒が水である請求項1記載の製造方法。

【請求項8】 カルシウム粒子の平均粒径を0.6 μ m以下に調整する請求項1記載の製造方法。

【請求項9】 HLBが10以上の親水性乳化剤を炭酸カルシウムに対して0.5~2の重量比で添加する請求項1記載の製造方法。

【請求項10】 カルシウム分散体が飲料添加用に用いられるものである請求項1記載の製造方法。

【請求項11】 請求項1記載の製造方法によって製造されたカルシウム分散体を含む食品。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、カルシウム分散体の製造方法およびそれを含む食品に関する。

#### [0002]

【従来の技術】カルシウムは動物の骨や歯の主成分であり、生物に必須の元素である。ヒトに関しては、成人で1.0g/日、幼児でも0.6g/日のカルシウムの摂取が必要とされている。上記のような必要量のカルシウムを摂取するには、カルシウムの含有率が高い小魚、牛乳、大豆、緑薬野菜等を多く食すればよいが、近年では、カルシウムを効率的に摂取するために、カルシウムを添加した食品、すなわち、カルシウム強化食品が開発されている。例えば、水溶性有機酸カルシウム塩を牛乳等の飲料に添加することが従来より行われていた。しかし、このような水溶性有機酸カルシウム塩を添加することにより、飲料の風味が損なわれ、また、飲料中にタンパク質が含まれる場合には、飲料を殺菌する際に殺菌機内でタンパク質の凝固が起こって通液が不能になるという不都合が生じていた。

【0003】上記の問題点を解決する方法として、炭酸 カルシウムのような無機塩カルシウムを飲料に添加する 技術が開発された。特開昭64-69513は、スラリー状炭酸 カルシウムにショ糖脂肪酸エステル(シュガーエステル と一般に呼称されている。) を添加したものに超音波を 照射して炭酸カルシウム粒子を微細化し、これを牛乳や 溶解したバター等に添加して分散させる方法を開示して いる。しかし、この公報により開示されている方法で は、微細化した炭酸カルシウム粒子の粒径が大きいため 10 に、製品中における炭酸カルシウムの良好な分散性が得 られず、また、クラリファイアー通過後の製品のカルシ ウム保持率が低いという欠点があった。さらに、この方 法においては、炭酸カルシウムを牛乳やバターに分散さ せるためには、均質機やホモミキサー等の高速攪拌機を 使用しなければならなかった。このような特殊な機器の 使用は、製品の製造工程を複雑化するものであった。

#### [0004]

20

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、上記の欠点のないカルシウム分散体の製造方法を提供することを目的とする。すなわち、本発明は、機械的衝撃によるのではなく、化学反応を利用することにより、通常の分散機を用いてカルシウム粒子を分散させるのに十分な程度までカルシウム粒子を微細化できる方法を提供することを目的とする。また、本発明は、分散性の良好なカルシウム分散体を含む食品を提供することも目的とする。

### [0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水難溶性又は水不溶性のカルシウム塩をオキシ酸と反応させることにより、平均粒径が1μm以下のカルシウム粒子が容易に得られ、さらに、HLBが10以上の親水性乳化剤を添加することによりこのカルシウム粒子を安定に分散させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、水難溶性又は水不溶性カルシウム塩とオキシ酸とを分散媒中で混合および攪拌して、カルシウム粒子の平均粒径を1μm以下に調整する工程、および、HLBが10以上の親水性乳化剤を添加する工程を含む、カルシウム分散体の製造方法を提供するものである。また、本発明は、上記の製造方法によって製造されたカルシウム分散体を含む食品を提供するものである。

【0006】特定の理論に拘泥するわけではないが、炭酸カルシウム(水難溶性又は水不溶性のカルシウム塩)とクエン酸(オキシ酸)を例にとり、本発明における水難溶性又は水不溶性のカルシウム塩とオキシ酸との反応機構を以下に説明する。

【 0 0 0 7 】炭酸カルシウムとクエン酸の反応によって、クエン酸カルシウムが生成するが、これは、可溶性のキレート化合物である [ OOCCH, C(OH) (COO ) CH, CO 50 0 ] [Ca²¹]CO,と難溶性塩のキレート化合物である [ OO

CCH, C(OH) (COO<sup>-</sup>) CH, COO<sup>-</sup>], Ca<sup>2</sup>·,・4H, Oの混合物であると考えられている。但し、両者の比率は、炭酸カルシウム濃度、クエン酸濃度、炭酸カルシウムとクエン酸の濃度比、溶液温度等によって異なる。本発明においては、適当な反応条件下で炭酸カルシウムとクエン酸を反応させることにより、上記の難溶性塩のキレート化合物を主成分とするクエン酸カルシウムの沈殿を生ぜしめる。生成するクエン酸カルシウムの沈殿は微粒子化されており、これを用いて安定なカルシウム分散体を調製することができる。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、水難溶性又は水不溶性カルシウム塩とオキシ酸とを分散媒中で混合および攪拌して、カルシウム粒子の平均粒径を1μm以下に調整する。水難溶性又は水不溶性カルシウム塩としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、及びクエン酸カルシウムを使用することができ、好ましくは、炭酸カルシウムを使用するとよい。

【0009】また、オキシ酸としては、水難溶性又は水 20 不溶性カルシウム塩と反応して水難溶性又は水不溶性カルシウムオキシ酸塩を生成し得るものを使用することができ、クエン酸、酒石酸、乳酸、グルコン酸、リンゴ酸等を例示することができるが、カルボキシル基を複数有するクエン酸が好ましい。分散媒としては、水を使用することが好ましい。

【0010】ホモミキサー、マイコロイダー等の分散機 で分散媒を攪拌しながら、水難溶性又は水不溶性カルシ ウム塩とオキシ酸とを添加して混合し、カルシウム粒子 の平均粒径を1μm以下に調整すればよい。水難溶性又 30 は水不溶性カルシウム塩とオキシ酸の規定 (ノルマル) 比としては、1:1~1:1.2が好ましく、1:1~ 1:1.15がより好ましい。水難溶性又は水不溶性カルシ ウム塩に対するオキシ酸の規定比が1より小さいと、未 反応の水難溶性又は水不溶性カルシウム塩が粗大粒子と して残るという問題が生じ、1.2より大きいと、未反応 のオキシ酸により得られるカルシウム分散体のpHが高 くなり、食品に添加する際にpH調整をしなくてはなら ないという問題が生じる。分散媒中の水難溶性又は水不 溶性カルシウム塩の濃度は、5~13重量%が好まし く、10~13重量%がより好ましい。分散媒中の水難 溶性又は水不溶性カルシウム塩の濃度が5重量%より低 いと、得られるカルシウム分散体のカルシウム濃度が低 くなり、食品にカルシウムを添加強化する際に本来の目 的が達せられないという問題が生じ、13重量%より高 いと、難溶性塩のキレート化合物の生成比率が過多とな り、カルシウム粒子の分散化の程度が低下するという問 題が生じる。例えば、水難溶性又は水不溶性カルシウム 塩が炭酸カルシウムの場合、分散媒中の炭酸カルシウム 濃度は、5~13重量%が好ましく、10~13重量% 50

がより好ましい。分散媒中のオキシ酸の濃度は、10~ 20重量%が好ましく、15~20重量%がより好まし い。分散媒中のオキシ酸の濃度が10重量%より低い と、得られるカルシウム分散体のカルシウム濃度が低く なり、食品にカルシウムを添加強化する際に本来の目的 が達せられないという問題が生じ、20重量%より高い と、これ以上の濃度にしても難溶性塩のキレート化合物 の生成構成比率は変わらなくなるので経済的に不利であ るという問題が生じる。例えば、オキシ酸がクエン酸の 10 場合、分散媒中のクエン酸濃度は、10~20重量%が 好ましく、15~20重量%がより好ましい。また、分 散は、カルシウム粒子の平均粒径が1μm以下になるま で、好ましくは、0.6μm以下になるまで行うとよい。 カルシウム粒子の平均粒径が1μmより大きいと、カル シウム粒子の分散化の程度が低下するという問題が生じ る。例えば、分散媒中の水難溶性又は水不溶性カルシウ ム塩とオキシ酸との混合物を20~30℃の溶液温度、 10,000~12,000 r p mの回転数で10~30分間攪拌す ると、分散媒中のカルシウム粒子の平均粒径を1μm以 下にすることができる。好ましくは、上記の混合物を2 0~25℃の温度、10,000~12,000 r p mの回転数で2 0~30分間攪拌する。

【0011】上記のようにして得られるカルシウム懸濁液にHLBが10以上の親水性乳化剤を添加する。HLBが10以上の親水性乳化剤としては、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルを使用することができる。上記乳化剤の添加量は、水難溶性又は水不溶性カルシウム塩に対して、0.5~2の重量比が好ましく、0.8~1.5の重量比がより好ましい。乳化剤の添加量が2重量比より多いと、使用量に対する効果が少なく経済的でないという問題が生じ、0.5重量比より少ないと、カルシウム粒子の分散化が不充分になるという問題が生じる。上記乳化剤の添加の際には、カルシウム塩とオキシ酸の混合攪拌液に対して、3~5の重量比の水を添加する。水の添加により、上記乳化剤を充分に分散させ、カルシウム分散体を効率よく製造することができる。

【0012】HLBが10以上の親水性乳化剤を添加した後、さらにカルシウム懸濁液の分散を行う。分散は、 40 上記のようなホモミキサー、マイコロイダー等を用いて行うことができ、20~30分間行うとよい。これにより、安定なカルシウム分散体を得ることができる。

【0013】上記のカルシウム分散体を食品に添加して分散させることにより、カルシウム強化食品を製造することができる。カルシウム分散体を添加する食品としては、牛乳、豆乳、乳飲料、果汁、ジュース、清涼飲料、茶等の飲料、スープ、シチュー等の食物を挙げることができる。カルシウム分散体は、食品100gに対するカルシウムの添加量が50~200mg、好ましくは100~150mgとなるような量で、食品に添加することができ

る。本発明の方法により製造されたミルクカルシウム分 散体は良好な分散安定性を有するため、ラインミキサ 一、バッチ式混合タンク等を用いて食品に分散させるこ とができる。

【0014】このようにして製造されたカルシウム強化 食品は、高温や高圧をかけて殺菌処理を行ってもよく、 また、カルシウム強化食品が飲料である場合には、クラ

> 炭酸カルシウム (白石カルシウム 商品名 コロカルン) クエン酸(武田薬品工業社製) 水 (水道水)

常温にて、ホモミキサー (卓上型 10,000rpm) で水を 攪拌しながら炭酸カルシウムとクエン酸を加え、経時的 に粒度分布を測定した。炭酸カルシウムとクエン酸を水 に添加した後の攪拌時間とカルシウム粒子の平均粒径の

リファイアー等を用いて異物の除去を行ってもよい。以 下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明 の範囲はこれに限定されることはない。

[0015]

【実施例】

〔実施例1〕

(1)カルシウム懸濁液の調製

150 g

210g

1140g

1500g

関係を以下の表1に示す。

[0016]

【表1】

表 1

攪拌時間 (分)	1	1 0	2 0	3 0
粒径 (μm)	6. 5	6. 3	0. 4	0. 3

20分の攪拌時間で平均粒径1μm以下のカルシウム粒 子が得られた。

【0017】 (2)カルシウム分散液の調製

(1)で調製したカルシウム懸濁液(攪拌時間30分)20%

シュガエステルF-160 (第一工業製薬社製)

77%

水(水道水)

100%

上記の混合液を(1)の操作と同様にホモミキサ(卓上型 10,000rpm) で20分間分散したところ、平均粒径0.4 μmのカルシウム粒子が得られた。

計

【0018】 (3) カルシウム分散液の食品への添加 脱脂乳 (SNF9.0重量%) に (2) で調製したカルシウ ム分散液を10% (Ca強化量120mg%に相当)の濃度 になるように加え、牛乳瓶にて静置で保存し、3日間沈 殿形成の有無を観察した。その結果を表2に示す。

[0019]

【表2】表 2

静置日数(日) 1 3 沈殿形成の有無 -+

-:沈殿が全くない。

**±:沈殿がわずかに認められる。** 

【0020】〔実施例2〕

(1)カルシウム懸濁液の調製

実施例1の(1)と同様にして行った。

(2)カルシウム分散液の調製

(1)で調製したカルシウム懸濁液(攪拌時間30分)

ポリグリセリン脂肪酸エステル(太陽化学社製、HLB12)

水 (水道水)

78% 100%

計

上記の混合液を(1)の操作と同様にホモミキサ(卓上型 10,000rpm) で20分間分散したところ、平均粒径0.2 μmのカルシウム粒子が得られた。

(3)カルシウム分散液の食品への添加

脱脂乳 (SNF9.0重量%) に (2) で調製したカルシウ ム分散液を10% (Ca強化量120mg%に相当)の濃度 になるように加え、牛乳瓶にて静置で保存し、3日間沈 殿形成の有無を観察した。その結果を表3に示す。

[0021]

【表3】表 3

静置日数(日) 3

沈殿形成の有無

【0022】〔実施例3〕

50 (1)カルシウム懸濁液の調製 以下の組成および回転数で、ホモミキサーを用い、常温

にて、カルシウム懸濁液を調製した。

1.4

	炭酸カルシウム	クエン酸	水	回転数	クエン酸/	コロカルン	
	(コロカルン)				(重量比)	(規定比)	
Ф	150 g	150 g	1200 g	3000 rpm	1.0	0.8	
	II	"	"	6000 rpm	II	"	
	"	"	"	10000 rpm	"	"	
2	150 g	180 g	1170 g	10000 rpm	1.2	0.9	

炭酸カルシウムとクエン酸を水に添加した後の攪拌時間 とカルシウム粒子の平均粒径及びカルシウム懸濁液の p 10 Hとの関係を以下の表4に示す。

150 g

[0023]

【表4】

表

210 g 1140 g 10000 rpm

攪拌時間(分)1	5	10	15	20	25	30	35	40
① 粒径 3.18 (μm)	_	2. 66	_	2. 69	_	2. 52	_	_
3000rpm pH 3.92	4. 35	4. 57	4. 70	5. 57	5. 90	5. 97	_	
① 粒径 4.12						2. 82	_	_
$(\mu m)$								
6000rpm pH 3.80	4. 30	4. 53	4. 68	4. 72	5. 94	6. 20	6. 41	6.54
① 粒径 2.71	-	2. 19	-	2. 30		_	-	-
(μm)								
10000rpm pH 3.90	4. 32	4. 60	6.34	7. 42	7. 65	7. 66	_	-
② 粒径 4.20	-	3. 30	-	3. 08			-	-
$(\mu m)$								
10000rpm pH 3.79	4. 13	4. 31	5. 55	7. 36	7. 78	_	-	-
③ 粒径 6.52	-	6. 28	_	0.43	0.34		-	-
$(\mu m)$								
10000rpm pH 3.56	3. 77	3. 91	4.00	3. 80	4. 23	-	-	_

## 【0024】 (2)カルシウム分散液の調製

(1)③で調製したカルシウム懸濁液(攪拌時間25分) 10 g シュガーエステルF-160 (第一工業製薬社製) 水 (水道水) 89 g 計 100g

上記の混合液をホモミキサーで20分間分散したとこ ろ、平均粒径0.4μ mのカルシウム粒子が得られた。

### [0025]

を用いることなく、良好な分散安定性を有するカルシウ ム分散体が得られる。本発明により得られたカルシウム 分散体を含む食品は、長期間保存しても沈殿が生じにく

く、食品のカルシウム含有率が高いこと、カルシウムの ロスが少なく経済的であることなどの利点を有する。さ らに、本発明のカルシウム分散体を用いれば、均質機や 【発明の効果】本発明により、ミル等の大かがりな設備 40 ホモミキサー等の特殊な分散機を用いなくともカルシウ ムを食品に分散させることが可能であるから、カルシウ ム強化食品の製造工程を簡略化することが可能であり、 設備投資も最小限におさえることができる。